

KR 1998-078121

Claim 1. A method for preparing  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  ( $x=1-1.1$ ) which is used for a positive electrode active material for a lithium secondary battery comprising:

preparing a gelling precursor using a lithium salt and a manganese salt which are in form of metal precursors and glycolic acid as a chelating agent; heat-treating the gelling precursor for 5-30 hours at 200-900°C under inert or air atmosphere.

특 1998-078121

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
B22F 9/00(11) 공개번호 특 1998-078121  
(43) 공개일자 1998년 11월 16일

(21) 출원번호	특 1997-015553
(22) 출원일자	1997년 04월 25일
(71) 출원인	삼성전관 주식회사 손욱 경기도 수원시 팔달구 신동 575
(72) 발명자	선양국 대전광역시 서구 둔산동 912번지 동지 APT 112-601 김규성 경상남도 창원시 북면 신촌리 산한 APT 1108호
(74) 대리인	최덕규

심사청구 : 있음

(54) 리튬 이차전지용 양극 활물질  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말 그 제조방법

## 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질인  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말 제조 및 그 전기화학적 특성을 Li/고분자 전해질 (PAN/ $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지와 Li/1M LiBF<sub>4</sub>-EC/DEC 용액/ $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지를 이용하여 조사한 것이다. 본 발명에서는 양이온 혼합(cation mixing)이 적고 순수한 상(phase-pure)의  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 제조하는 것으로 킬레이 트제(chelating agent)로 글리콜산(glycolic acid)을, 금속 전구체로는 리튬(Li)과 망간(Mn) 초산염을 전구체로 사용한 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 제조하였으며, 그 물리화학적 특성을 XRD, BET, 리트벨트 프로그램(Rietvelt program), SEM을 이용하였으며, 전지의 충·방전 특성은 Li/고분자 전해질(PAN)/ $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지와 Li/1M LiBF<sub>4</sub>-EC/DEC 용액/ $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지를 이용하여 조사하였다. 본 발명의  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말은 글리콜산양 및 소성온도를 변화시켜 미세구조를 조절하였다.

## 도면

## 도 1

## 발명사

## [발명의 명칭]

리튬 이차전지용 양극 활물질  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말 그 제조방법

## [도면의 간단한 설명]

제 1도는 본 발명에 따른 제조공정을 나타낸 졸-겔(sol-gel)법에 의한  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말 제조 공정도이다.

제 2도는 본 발명에 따른 겔(gel) 전구체로부터 세라믹소로의 변화 과정을 나타낸 T6 곡선(승온속도 5°C/min)을 나타낸 도표이다.

제 3도는 본 발명에 따른 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비가 1.5일때 겔전구체의 소성온도에 따른  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 XRD 패턴(pattern) 그래프를 나타낸 도표이다.제 4도는 본 발명에 따른 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비가 1.5일때 겔전구체의 소성온도에 따른  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 격자상수(a) 의존성을 나타낸 도표이다.제 5도는 본 발명에 따른 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비가 1.5일때 겔전구체의 소성온도에 따른  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 비표면적 의존성을 나타낸 도표이다.제 6도는 본 발명에 따른 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비가 (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 1.5 및 (d) 2.0인 경우에 800°C에서 소성한  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 XRD 패턴 그래프를 나타낸 도표이다.제 7도는 본 발명에 따른 800°C에서 소성한  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비에 대한 격자상수(a) 의존성을 나타낸 도표이다.제 8도는 본 발명에 따른 800°C에서 소성한  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비에 대한 비표면적 의존성을 나타낸 도표이다.

제 9도는 본 발명에 따른 금속이온에 대한 글리콜산 몰비가 1.5일때 겔전구체의 소성온도 (a)300°C, (b) 650°C, (c) 750°C 및 (d)800°C에서 제조한 분말시료의 표면을 나타낸 SEM 사진이다.

제 10도는 본 발명에 따른 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비가 (a)2.0과 (b)0.5일때 겔전구체의 소성온도 700°C에서 제조한 분말시료의 표면을 나타낸 SEM사진이다.

제 11도는 본 발명에 따른 총 금속이온에 대한 글리콜산 몰비가(a) 1.5와 (b)0.75일때 760°C에서 소성한  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 이용한  $\text{Li}/1\text{M LiBF}_4\text{-EC/DEC}$ 용액/ $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지의 전류밀도  $1 \text{ mA}/\text{cm}^2$  전압범위 3.4~4.3V에 대한 사이클에 따른 방전용량 그래프를 나타낸 그래프이다.

제 12도는 본 발명에 따른 760°C에서 소성한  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 이용한  $\text{Li}/\text{고분자 전해질(PAN)}/\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지의 전압범위 3.4~4.3V 사이에서 일정전류밀도  $0.1 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 로 실험할 (a) 사이클에 따른 총·방전 그래프 (b) 사이클에 따른 방전용량 그래프를 나타낸 도표이다.

제 13도는 본 발명에 따른 여러 총·방전 전류밀도에서  $\text{Li}/\text{고분자 전해질(PAN)}/\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지의 총·방전 곡선을 나타낸 도표이다.

제 14도는 본 발명에 따른 여러 총·방전 전류밀도에서  $\text{Li}/\text{고분자 전해질(PAN)}/\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지의 사이클 회수에 따른 방전용량 곡선을 나타낸 도표이다.

#### [발명의 상세한 설명]

#### [발명의 분야]

본 발명은 리튬 이차전지용 양극 활물질(cathode active material) 분말 제조방법에 관한 것이다.

보다 구체적으로 본 발명은 리튬 이차전지인 리튬 이온 전지 및 리튬 폴리머 전지용 양극 활물질인  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말 제조방법에 관한 것이다.

보다 구체적으로 본 발명은  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 제조방법 및  $\text{Li}/\text{고분자 전해질(PAN)}/\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지와  $\text{Li}/1\text{M LiBF}_4\text{-EC/DEC}$ 용액/ $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  전지를 이용하여 전기화학적 특성을 연구한 것이다.

#### [발명의 배경]

양극 활물질인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 가장 일반적인 제조방법은 고상반응법이다. 이 방법은 각 구성원소의 탄산염과 수산화물을 원료로 하여 이들의 분말을 혼합소성하는 과정을 수 차례 거쳐 제조하는 것이다.

세라믹 제조분야에서는 졸-겔(sol-gel)법이 개발되는 중이며, 이 방법은 금속알콕사이드를 용매에 용해한 후 가수분해 및 중합반응을 통하여 졸(sol)상태로하고, 이 분산액의 온도와 농도 및 그 외의 조건을 변화시켜 겔(gel)화시켜서 건조 및 열처리 공정을 거쳐 세라믹 분말을 얻는 것이다.

고상 반응법의 단점은 혼합시 볼밀(ball mill)로부터의 불순물 유입이 많으며 불균일 반응이 일어나기 쉬워 균일한 상을 얻기 어렵고 분말입자의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하여 소결성이 떨어지며, 제조시 높은 온도와 제조시간이 길다. 금속알콕사이드를 이용한 졸-겔(sol-gel)법은 금속알콕사이드 가격이 너무 고가여서 경제성이 맞지 않는다. 따라서 최근에는 금속 전구체로 금속 질산염(nitrate), 초산염(acetate) 및 황산염(sulfate)을 이용하고 킬레이트제(chelating agent)로 구연산과 에틸렌글루콜을 이용한 구연산법 및 페치니(Pechini)법 등이 널리 연구되고 있다. 제조된 분말의 물성은 킬레이트제(chelating agent)종류에 따라 다르므로 적절한 킬레이트제 선정이 필요하다.

#### [발명의 목적]

본 발명의 목적은 킬레이트제(chelating agent)로 글리콜산(glycolic acid)을 사용하고, 금속전구체로는 리튬 초산염과 망간 초산염을 사용한 졸-겔(sol-gel)법을 이용하여  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 제조하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 킬레이트제로 글리콜산을 이용하여 양이온 혼합(cation mixing)이 적고 순수한 상(phase-pure)의  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 제조하기 위한 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 킬레이트제로 글리콜산을 사용하여 졸-겔(sol-gel)법으로 제조하여 그 물리화학적 특성 및 전지의 총·방전 특성을 조사하기 위한 것이다.

#### [발명의 요약]

본 발명의 리튬 이차전지용 양극 활물질인  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 는 금속전구체로 리튬(Li)초산염 및 망간(Mn)초산염을 사용하고 킬레이트제로 글리콜산을 사용하여 겔(gel) 전구체로 만든 후, 이 겔전구체를 200~900°C에서 5~30시간 불활성기체 또는 산화성 분위기 하에서 열처리하여 제조된  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말이다.

상기 리튬 초산염과 망간 초산염 대신에 리튬 질산염 또는 리튬 수산화물과 망간 질산염 또는 감마-과산화 망간 수산화물( $\gamma\text{-MnOOH}$ )을 금속전구체로 사용할 수 있다. 사용되는 리튬 초산염(또는 리튬 질산염)과 망간 초산염(또는 망간 질산염)에서의 리튬(Li)과 망간(Mn)의 비는 1~1.1 : 1 이 바람직하다.

본 발명의  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말은 리튬 이차전지인 리튬 이온전지 또는 리튬 폴리머전지의 양극활물질로 사용된다. 본 발명의  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 용액을 졸 상태로 하여 박막을 제조할 수 있다.

상기 양극 활물질  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 입자크기가 균일하였고 제조조건에 따라 입자크기, 비표면적, 입방(cubic)구조의 격자상수 등의 미세구조를 조절할 수 있다.

[발명의 구체예에 대한 상세한 설명]

리튬 이차전지는 에너지 밀도, 높은 작동전압, 비메모리(no memory)효과 등 여러 가지 특성이 기존의 이차전지에 비해 우수하므로 미래의 휴대용 전원으로 크게 각광을 받고 있다. 리튬 이차전지의 연구는 1970년대부터 활발히 진행되기 시작하였는데, 초기에 음극을 리튬 박막(Li foil)으로 사용하고 양극으로는 메탈 칼코겐라이드(metal chalcogenides)를 채택한 전지가 개발되었으나, 리튬 금속의 수지상(dendrite) 성장에 따른 내부단락(internal short)으로 안전성에 문제가 있음이 발견되었다. 그 후 소니(SONY)를 선두로 카본을 음극재료로 하고  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등 금속산화물을 양극재료로 하는 소위 리튬이온전지가 등장하게 되었다. 이 중에서 양극은 음극(cathode)의 이론 용량이 372 mAh/g ( $\text{Li}_2\text{C}_2$  기준)임에 비해 148~274 mAh/g로 상대적으로 낮고 실제 사용용량은 110~200mAh/g로 보다 큰 용량을 갖는 새로운 양극 물질의 개발과 아울러 이론 용량을 더 많이 활용할 수 있도록 기존 양극 물질의 물성 개선 등이 시급한 실정이다. 현재로 사용중이거나 사용가능성이 대두되고 있는 리튬 이차전지의 양극재료로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ ,  $\text{LiMnO}_2$  등과 같은 전이금속 산화물 및  $\text{LiM}_2\text{Co}_2\text{O}_7$ ,  $\text{LiM}_2\text{CO}_2\text{O}_7$  (여기서 M=Ni, Co, Fe, Mn, Cr 등의 금속)과 같은 산화물 고용체등을 들 수 있다. 현재 가장 널리 사용되는 양극 물질로는  $\text{LiCoO}_2$  이다, 그러나  $\text{LiCoO}_2$ 는 가격이 고가이고(Ni의 2배, Mn의 50배)인체에 유해하기 때문에 다른 대체재료 개발이 시급한 실정이다. 이중  $\text{LiMnO}_2$ 는 가장 낮은 가격, 제조의 용이성, 전해질의 안정성, 사용상의 안정성, 및 인체에 무해하다는 점 때문에 연구가 진행되고 있다.

높은 양극 성능을 얻기 위한  $\text{LiMnO}_2$  분말 조건은 좋은 결정도(crystallinity) 균일성(homogeneity), 좁은 입자분포를 갖는 일정한 분말 형상(morphology), 큰 기공분포 등이다. 상기 조건은 충·방전이 계속되는 동안 미세구조의 변화를 억제하여 초기성능을 유지할 수 있으며, 기공분포가 클수록 리튬이온의 삽입 또는 탈리가 쉽기 때문이다.

그러나 스피넬 구조를 갖는  $\text{LiMnO}_2$ 는 삼차원 구조를 갖기 때문에 리튬이온의 삽입 또는 탈리시 확산저항이 커서 확산계수가 낮으며, 제조시 리튬과 망간 금속이온과의 혼합(cation mixing)때문에 방전용량과 사이클 특성이 좋지 않다.

본 발명에서는 위와 같은 물성을 갖는 양이온 혼합이 적은  $\text{LiMnO}_2$  분말을 킬레이트제(chelating agent)로 글리콜산(glycolic acid)을 사용하여 졸-겔법으로 제조하여 그 물리화학적 특성 및 전지의 충·방전특성을 향상시켰다.

$\text{LiMnO}_2$ 의 가장 일반적인 제법으로는 고상반응법인데, 이 방법은 각 구성원소의 탄산염과 수산화물을 원료로 하여 이들의 분말을 혼합·소성하는 과정을 수 차례 거쳐 제조하는데, 이 방법의 단점은 혼합시 볼 밀(ball mill)로부터의 불순물 유입이 많으며 불균일 반응이 일어나기 쉬워 균일한 상을 얻기 어렵고 분말입자의 크기를 일정하게 제어하기 곤란하여 소결성이 떨어지며, 제조시 높은 온도와 제조시간이 길다.

한편, 세라믹 제조분야에서는 졸-겔법이 개발되는 중이며, 이 방법은 금속알콕사이드를 용매에 용해후 가수분해 및 중합반응을 통하여 졸 상태로 하고, 이 분산액의 온도와 농도 및 그 외의 조건을 변화시켜 겔화시켜서 건조 및 열처리 공정을 거쳐 세라믹 분말을 얻는 것이다. 그러나 금속 전구체로 금속알콕사이드를 이용하는 경우 금속알콕사이드 가격이 너무 고가여서 경제성이 맞지 않는다. 따라서 최근에는 금속전구체로 금속 질산염, 초산염, 황산염을 이용하고 킬레이트제로 구연산과 에틸렌글리콜을 이용한 구연산법 및 페치니 법등이 널리 연구되어 지고 있다. 제조된 분말의 물성은 킬레이트제 종류에 따라 다르므로 적절한 킬레이트제 선정이 필요하다. 졸-겔법을 이용할 때의 이점은 조성비의 제어가 쉽고, 균일성이 높은 졸 및 겔화를 통하여 균일성이 높은 제품을 얻는 것이 가능하며, 제조 공정으로부터의 불순물 유입이 적고, 비교적 낮은 소성온도 및 짧은 시간에서 소결체의 제조가 가능하고, 그리고 구상, 막상 및 피이버 제조등의 다양한 형태로 제조가 가능하다는 점이다.

높은 양극 성능을 얻기 위한  $\text{LiMnO}_2$  분말 조건은 좋은 결정도(crystallinity), 균일성(homogeneity), 좁은 입자분포를 갖는 일정한 분말 형상(morphology) 등이다. 상기 조건은 충·방전이 계속되는 동안 미세구조의 변화를 억제하여 초기성능을 유지할 수 있기 때문이다. 본 발명에서는 경제성과 제조방법을 향상시키고자 금속전구체로 초산염을 사용하고, 킬레이트제로 글리콜산을 사용하여 겔전구체로 만든 후, 이 겔전구체를 200~900°C에서 5~30시간 동안 불활성 기체 또는 공기 분위기에서 열처리하여  $\text{LiMnO}_2$  분말을 얻는다. 제조된 분말은 입자크기가 균일하였고 제조 조건에 따라 입자크기, 비표면적, 입방 구조의 격자상수 등의 미세구조를 조절할 수 있었다. 본 발명에서 리튬 초산염과 망간 초산염 대신에 리튬 질산염 또는 리튬 수산화물과 망간 질산염 또는 감마-과산화망간 수산화물( $\gamma\text{-MnOOH}$ )을 금속전구체로 사용할 수 있다. 사용되는 리튬 초산염(또는 리튬 질산염)과 망간 초산염(망간 질산염)에서의 리튬(Li)과 망간(Mn)의 비는 1~1.1 : 1 이 바람직하다. 본 발명의  $\text{LiMnO}_2$  분말은 리튬 이차전지인 리튬 이온전지 또는 리튬 폴리머전지의 양극 활물질로 사용된다. 본 발명의  $\text{LiMnO}_2$ 의 용액을 졸 상태로 하여 박막을 제조할 수 있다. 본 발명의 합성 양극(composite cathode) 제조는  $\text{LiMnO}_2$  분말에 고체전해질(PAN, IM,  $\text{LiClO}_4$ , 에틸렌 카보네이트/프로필렌카보네이트)과 도전제인 아세틸렌 블랙(acetylene black)을 첨가, 혼합하여 슬러리(slurry)로 만든 후 알루미늄 호일(Al foil)위에 도포, 건조하여 제조할 수 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의하여 보다 구체화될 것이며, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 보호 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

실시예

$\text{LiMnO}_2$  분말의 제조:

$\text{Li}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 를 1~1.1 : 2의 몰비로 정량하여 증류수를 녹인 후 글리콜산 대 총 금속이온 합인 몰비가 0.5, 1.0, 1.0 및 2.0가 되게 수용액을 만들어 위 용액과 잘 혼합하였다. 상기 혼합

액을 자석교반기나 건조기에서 70~90°C로 유지하면서 가열하여 졸로 만든 후 이 졸을 서서히 가열하여 겔 전구체를 만들었다. 본 발명에서 실험한 글리콜산 대 총금속이온 함 몰비의 모든 범위 내에서 투명한 겔 전구체 합성이 가능하였다. 이 겔 전구체를 250~800°C, 5~30시간 공기 분위기 하에서 소성하여  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말을 얻었다. 이상의 제법을 제 1도에 나타내었다.

#### T6 분석과 및 결과:

본 실험으로 제조한 겔 전구체는 아주 투명하였으며 이는 겔 전구체가 균일함을 의미한다. 겔 전구체로부터 세라믹으로의 변화 과정을 조사하기 위해 글리콜산, 리튬 초산염과 망간 초산염(1:2) 혼합물 및 80°C에서 진공 건조시킨 겔 전구체를 T6로 분석하여 그 결과를 제 2도에 나타내었다. 제 2도에서 (a)는 글리콜산을 의미하고, (b)는 리튬 대 망간을 1대 2로 혼합된 초산염을 의미하고, (c)는 겔 전구체를 의미한다. 이때 겔 전구체의 제조 조건은 글리콜산 대 총금속 몰비를 1:5로 하였다. 글리콜산은 186°C에서 무게 감량이 증결되었으며, 리튬 초산염과 망간 초산염(1:2) 혼합물은 23~114°C사이에서 물 증발, 200~295°C에서 초산염 분해와 295~478°C에서 잔존 유기물 분해가 일어났다. 겔 전구체의 무게감소는 100~200°C, 200~313°C, 313~387°C의 세 구간으로 일어났으며, 378°C에서 무게감량이 증결되었다. 100~200°C 구간에서의 무게 감소는 겔 전구체내의 글리콜산 분해, 200~313°C 사이의 무게 감소는 겔 전구체내의 초산염 분해에 기인한 것으로 이는 금속 초산염 혼합물의 무게 감소 온도와 잘 일치하였다. 313~387°C 사이의 무게감소는 잔존하는 유기물 분해 때문이었다. 이러한 무게감소는 겔 전구체 분해시 글리콜산이 분해되면서 초산이온의 분해를 가속화시키고 이 초산이온이 금속이온의 존재 하에서 연료로 작용하여 잔존 유기물의 분해를 가속시켜 격렬한 산화 및 분해반응을 야기시키기 때문인 것으로 추정된다. 이 구간에서의 무게감소는 겔 전구체 무게의 30 wt%에 해당하는 것으로 이는 TGA결과에서 수직적으로 무게감소가 생기는 것으로 설명할 수 있다.

#### XRD 패턴분석:

제 3도에 글리콜산 대 총금속 몰비가 1.5로 제조된 겔 전구체의 250~800°C에서 10시간, 공기 분위기 하에서 열처리한 시료의 엑스-레이 회절선(X-ray diffraction p.attern)을 나타내었다. 250°C에서 소성한 시료의 경우, 무정형상이 300°C의 경우 저 결정성의 스피넬  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  가 관찰되었다. 소성온도가 증가할수록 XRD 피크는 뾰족하고 높은 회절 피크를 나타내는데, 이는  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 높은 결정도를 갖는 상이 생성되었다. 이 결과를 본 연구의 졸-겔 제조법이 650~850°C에서 75~200시간 소결을 통한 고상 반응법보다 소성 온도가 낮고 제조시간이 짧게 걸린다는 것을 나타낸다. 이를 킬레이트제로 글리콜산을 사용한 졸-겔법은 출발시료가 원자크기로 균일하게 혼합되었고, 입자크기가 매우 작기 때문에 구조 생성의 반응속도가 증가하며 소결성을 향상시켰기 때문이다. 제 4도(제 3도와 같은 시료)에 소성온도에 따른 입방스피넬  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 입방구조의 격자상수(a)값을 나타내었다. 격자상수(a)값은 소성온도에 따라 증가하였는데 이는 망간 양이온의 산화수 감소때문이다. 저온에서는  $\text{Mn}^{4+}$ 가 안정하기 때문에 격자상수(a)값이 감소한다. 벨코어(Bellcore)의 타라스콘(Tarascon)등은  $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 에서 x값이 1보다 큰 서냉한(10°C/hr)시료의 (a)값은 8.23Å보다 작다고 보고하고 있으며, 이 경우 200회 이상의 안전한 방전 특성을 보인다.

본 발명에서 제조한 시료는 열처리는 30°C/hr로 냉각하였으며, 소성온도 750°C와 800°C에서 (a)값은 각각 8.227Å와 8.225Å 이었다. 제 5도에  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 분말의 (제 3도와 같은 시료) 소성온도에 따른 비표적의 존재를 나타내었다. 소성온도 증가에 따라, 시료의 비표면적은 직선적으로 감소하였는데, 이는 소결로 인한 결정성장 때문이다. 본 실험의 300°C와 800°C에서 합성한 시료는 각각  $33\text{m}^2/\text{g}$ 와  $3.8\text{m}^2/\text{g}$ 로 통상 상업화되어 판매되는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 의 비표면적:  $3\text{m}^2/\text{g}$ 값과 비슷하였다.

겔 전구체의 글리콜산 대 총금속몰비 변화에 따른 (이때 글리콜산 대 총금속몰비=0.5, 1.0, 1.5, 2.0)시료의 XRD 패턴을 제 6도에 나타내었다. 이때 각겔전구체는 800°C, 10시간, 공기 분위기 하에서 소성하였다. 제조된 시료는 글리콜산 대 총금속몰비 변화에 관계없이 공간군  $\text{Fd}3\text{m}$ 를 갖는 입방 스피넬구조를 갖는 것을 확인할 수 있었다. 글리콜산양 증가에 따른 스피넬  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$ 의 구조변화를 더 자세히 고찰하기 위해 제 6도에서 얻은 XRD 데이터의 리이트벨드 정제(Rietveld refinement)(a)값을 계산하기 위해)를 수행하였다. 제 7도에 이 계산결과를 나타내었으며, 글리콜산양의 증가에 따라 격자상수 a값은 직선적으로 증가하였다. 제 8도에  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  분말의 글리콜산양에 따른 비표적 의존성을 나타내었다. 글리콜산양 증가에 따라, 시료의 비표면적은 직선적으로 증가하였으며, 글리콜산 대 총금속몰비 변화 0.5와 2.0 때 시료의 비표면적은 각각  $3.9\text{m}^2/\text{g}$ 와  $2.55\text{m}^2/\text{g}$ 이었다.

#### SEM 분석 :

글리콜산 대 총금속 몰비 1.5로 제조된 겔 전구체를 공기 분위기 하에서 300°C, 650°C, 750°C 및 800°C 온도에서 10시간동안 소성한 분말의 SEM 사진을 제 9도에 나타내었다. 300°C에서 소성한 분말은 응집된 균일한 구형 입자로 구성되어 있었으며, 그 평균 반경은 40nm이었다. 소성온도가 증가하면 분말의 결정성장 속도가 증가하여 응집된 입자들이 하나의 큰 입자로 성장하였다. 800°C에서 열처리한 분말의 경우 응집된 입자들이 평균반경 0.3 $\mu\text{m}$ 로 성장하였으며, 그 입자분포는 상당히 균일하였다. 글리콜산 대 총금속 몰비 0.5와 2.0으로 제조된 겔 전구체를 공기 분위기 하에서 700°C, 10시간 소성한 분말의 SEM 사진을 제 10도에 나타내었다. 글리콜산 대 총금속 몰비 0.5와 2.0로 제조한 분말의 입자크기는 각각 200nm와 100nm였다. 같은 소성온도에서도 글리콜산양은 변화시켜 시료의 입자크기를 조절할 수 있었다.

#### 양극(cathode)혼합물 제조 :

상기에서 제조된  $\text{Li}_{1.5}\text{Mn}_2\text{O}_4$  활물질 분말에 케트젠 블랙(ketjen black) EC(도전재, 비표면적), 테프론(Teflon)(결합제)을 각각 20wt%와 8wt%를 첨가하여 양극(cathode) 혼합물을 제조하였다. 이때 테프론 바인더는 물에 완전히 용해시킨 후 활물질과 도전재 분말을 첨가, 혼합시켜 반죽으로 만든 다음 316 스테인레스 스틸 ex-met(U.S.A.)에 도포, 진공에서 건조시켜 제조하였다. 전해질로는 1M의  $\text{LiBF}_4$ 가 용해된

EC(ethylene carbonate)와 DEC(diethyl carbonate)가 1:1의 용비로 혼합된 용액을 사용하였다. 용매로 사용된 EC와 DEC는 350°C에서 2시간동안 합성화 처리된 4A의 분자체로 전처리하여 수분함량을 최소화하였다. 비교와 상대전극은 모두 순도 99.999%의 리튬금속 호일(Li foil)을 사용하였다. 사이클에

따른 충·방전 실험은 전류밀도 1mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 3.6-4.3V 범위에서 수행하였다. 글리콜산 대충금속 용비가 0.75 및 1.5로 제조된 겔전구체를 760°C에서 24시간동안 열처리하여 제조한 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>를 사용한

Li/1M LiBF<sub>4</sub>-EC/DEC/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 전지에서 충·방전 전류밀도 1mA/cm<sup>2</sup>, 차단 전압 3.6-4.3V에서 사이클 회수에 따른 방전용량을 제 11도에 나타내었다. 글리콜산 대충금속 용비 1.5로 제조된 시료의 경우 초기 방전용량은 120mAh/g로 보였으며, 사이클 회수에 따라 서서히 감소하다가 100번째 사이클에서 120mAh/g의 용량을 보였다. 또한 86번째 사이클부터 용량감소는 나타나지 않았다. 글리콜산 대충금속 용비 0.75로 제조된 시료의 경우 초기 방전용량은 120mAh/g를, 100번째 사이클에서 107mAh/g의 용량을 보였다. 글리콜산 대충금속 용비 0.75 및 1.5로 제조된 시료의 100번째 사이클의 용량감소율은 각각 초기용량의 12%와 6%를 보였는데, 이 값은 고전류밀도 (1mA/cm<sup>2</sup>)로 실험한 것을 고려해 보면 용량보존 특성이 매우 우수하였다. 리튬 폴리머 이차전지는 760°C에서 24시간동안 열처리한 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 활물질 분말 59.5wt%에 고체 전해질(PAN:O.4g, 1M LiClO<sub>4</sub>:0.4g, 에틸렌 카보네이트(Ethylene Carbonate)/프로필렌 카보네이트(Propylene Carbonate):1.65g) 31.2 wt%와 도전제인 아세틸렌 블랙(Acetylene Black) 9.3wt%를 첨가, 혼합하여 슬러지(slurry)로 만든 후 알루미늄 호일(Al foil) 위에 도포, 건조하여 합성 양극을 제조하였다. 리튬 폴리머 전지 셀은 제조된 합성 양극에 고체 고분자 전해질인 PAN을 접합시키고 구리 위에 도포된 리튬 전극을 고체 고분자 전해질에 접합시켜 제조하였다. 상대전극은 순도 99.999%의 리튬 금속을 사용하였다. 사이클링(cycling)에 따른 충·방전 실험은 전류밀도 0.1mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 전류밀도 변화는

0.1-4mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 3.0-4.3V 범위에서 수행하였다. 충·방전 실험은 상온에서 수행하였다. 글리콜산 대충금속 용비 1.0으로 제조된 겔전구체를 760°C에 24시간동안 열처리하여 제조한 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 Li/고분자전해질(PAN)/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 전지에서 충·방전 전류밀도 0.1mA/cm<sup>2</sup>, 차단 전압 3.0-4.3V에서 사이클 회수에 따른 충·방전 거동 및 방전용량을 제 12도에 나타내었다. 충·방전 곡선으로부터 시료는 망간-스피넬 구조의 특성치인 두개의 방전 플래토(plateaus)를 보였으며 충전과 방전곡선 차의 1/2편극을 나타내는데 이 값은 0.065V로 90 사이클까지 증가하지 않고 일정한 값을 유지하였다. 이 전지의 초기 방전용량은 134 mAh/g를 보였다. 방전용량은 사이클 회수에 따라 서서히 감소하였으며, 90번째 방전용량은 129 mAh/g로 초기용량의 96%를 유지하였다. 제 13도와 제 14도에는 760°C에서 24시간동안 열처리하여 제조한 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub>를 사용한 Li/고분자전해질(PAN)/Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> 전지에서 전류밀도를 0.1, 0.2, 0.5 및 1 mA/cm<sup>2</sup>으로 변화시키면서 충·방전 곡선 및 사이클 회수에 따른 방전용량을 각각 나타내었다. 전류밀도 증가에 따라 충전과 방전곡선 차의 1/2인 편극값은 증가하였으며(제 13도), 전류밀도를 0.1 및 0.2 mA/cm<sup>2</sup> 인가시 10사이클까지 약 130 mAh/g이상의 용량을 보였으며, 용량감소는 거의 없었다. 전류밀도 0.5(1/1.2C) 및 1 mA/cm<sup>2</sup> (1.7C)인가시 방전용량은 각각 121과 78 mAh/g를 보였다. 이 전지에 전류밀도 0.1 및 0.2 mA/cm<sup>2</sup> 재인가시 초기 방전용량을 유지하였다.

기존의 졸-겔(sol-gel) 법에서는 칼레이트제로 구연산이나 에틸렌글루콜등이 사용되었으나, 본 발명에서는 칼레이트제로 글리콜산을 이용하여 순수한 삼의 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 분말을 제조하였으며, 리튬이차전지 실험 결과 우수한 전지특성을 보였다.

본 발명의 단순한 변형 내지 변경은 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의하여 용이하게 실시될 수 있으며, 이러한 변형이나 변경을 모두 본 발명의 영역에 포함되는 것으로 볼 수 있다.

## (5) 청구의 범위

### 청구항 1

리튬 염과 망간 염을 금속전구체로 사용하고 글리콜산을 칼레이트제로 사용하여 겔전구체를 제조하고; 그리고 상기 겔전구체를 200-900°C에서 5-30시간동안 불활성 기체 또는 공기 분위기에서 열처리하는;

단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 양극 활물질로 사용되는 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (x=1-1.1) 분말의 제조방법.

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 리튬(Li)염은 리튬 초산화물, 리튬 수산화물 또는 리튬 질산염이고, 상기 망간(Mn) 염은 망간 초산화물, 감마-과산화망간 수산화물( $\gamma$ -MnOOH) 또는 망간 질산염인 것을 특징으로 하는 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>의 제조방법.

### 청구항 3

제 1항에 있어서, 상기 리튬(Li) 대 망간(Mn)의 조성비를 1-1.1 대 1의 범위인 것을 특징으로 하는 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub>의 제조방법.

### 청구항 4

상기 리튬 염과 망간 염을 금속전구체로 사용하고 글리콜산을 칼레이트제로 사용하여 겔전구체를 제조하고, 상기 겔전구체를 200°C-900°C에서 5-30시간동안 불활성(inert) 기체 또는 공기 분위기 하에서 소성하여 제조된 리튬이차전지의 양극 활물질로 사용되는 Li<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>4</sub> 분말.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 리튬(Li)염은 리튬 초산화물, 리튬 수산화물 또는 리튬 질산화물이고, 상기 망간(Mn)염은 망간 초산화물, 감마-과산화망간 수산화물( $\gamma$ - $MnOOH$ ) 또는 망간 질산화물인 것을 특징으로 하는  $Li_2Mn_2O_4$  분말.

청구항 6

제 4항에 있어서, 상기 리튬(Li)과 망간(Mn)의 조성비를 1~1.1 대 1의 범위인 것을 특징으로 하는  $Li_2Mn_2O_4$  분말.

청구항 7

제 4항 내지 제 6항의 어느 한 항의  $Li_2Mn_2O_4$  분말로부터 제조된 박막.

청구항 8

제 1항 내지 제 3항의 어느 한 항에 의하여 제조된  $Li_2Mn_2O_4$  분말에 고체 전해질(PAN, 1M  $LiClO_4$ , 에틸렌 카보네이트/프로필렌 카보네이트)과 도전재인 아세틸렌 블랙(acetylene black)을 첨가, 혼합하여 슬러리(slurry)로 만든 후 알루미늄 호일(Al foil)위에 도포, 건조하여 제조된 합성 양극(composite cathode).

도면

도면 1

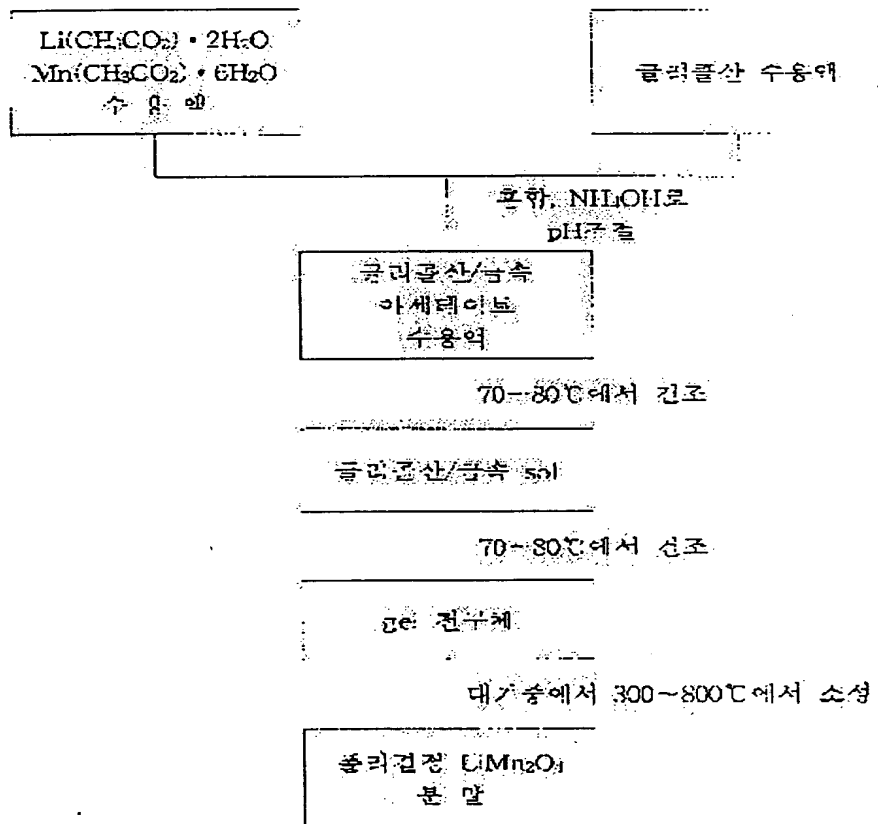


Figure 2

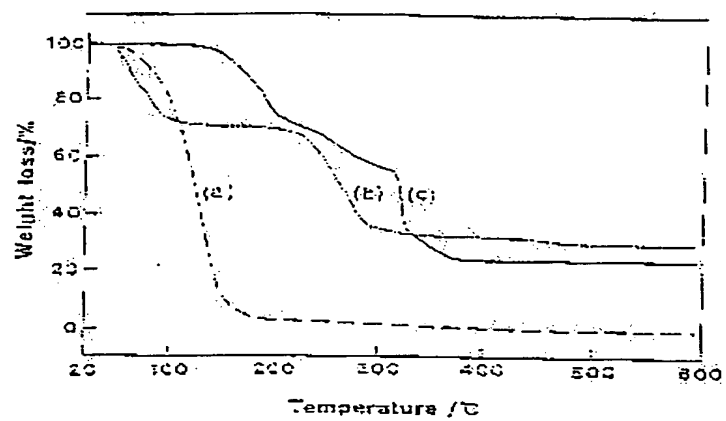
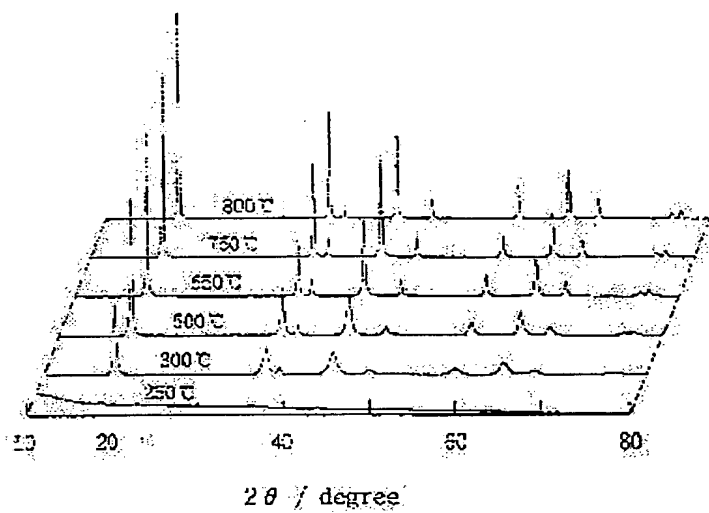
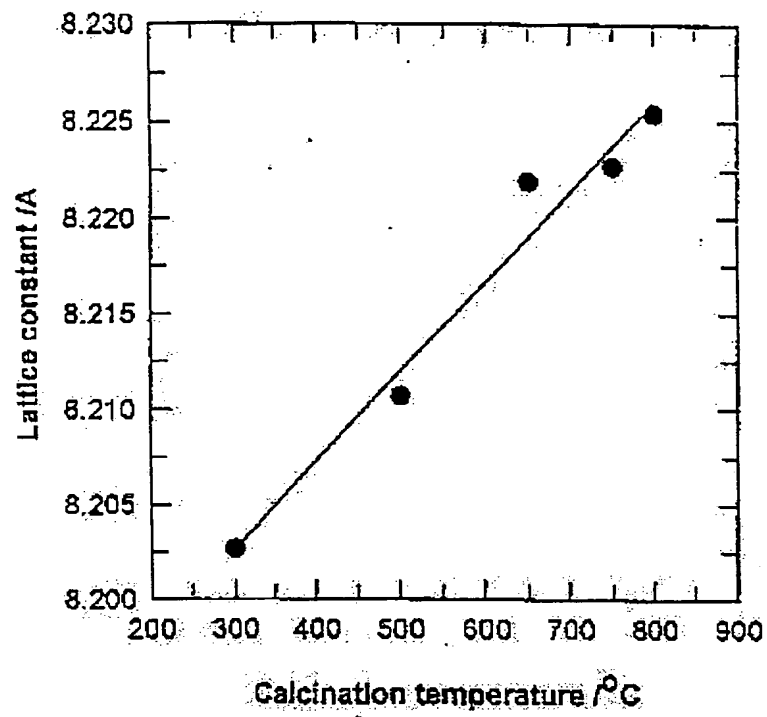


Figure 3

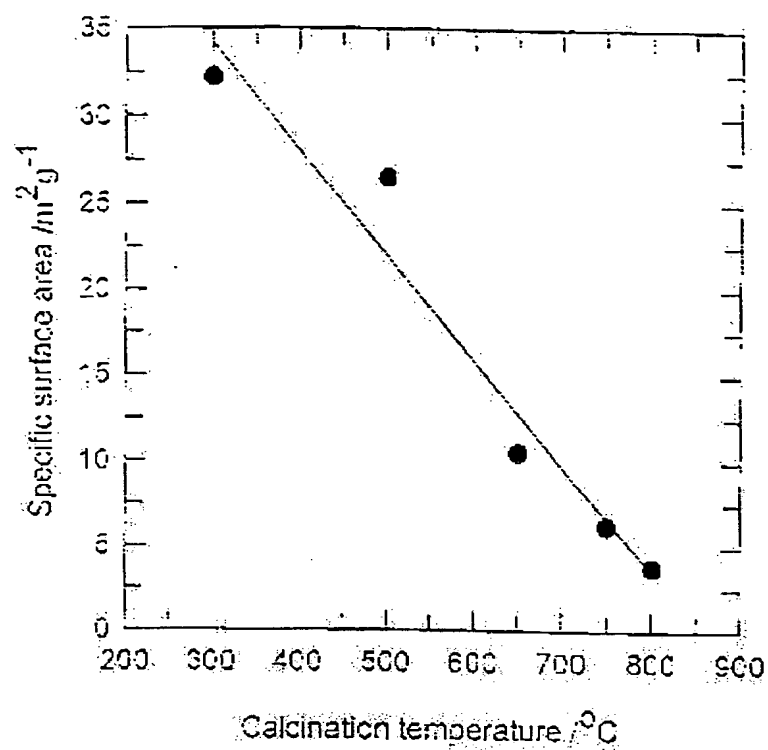




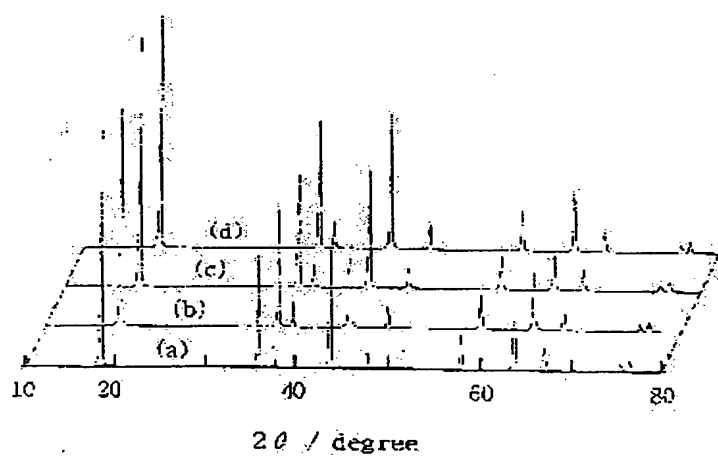
5.2.4



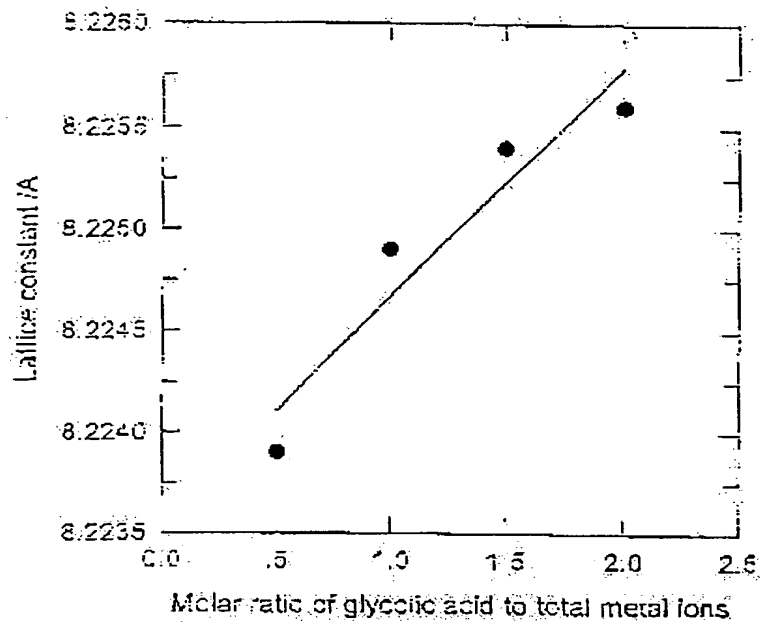
EP5



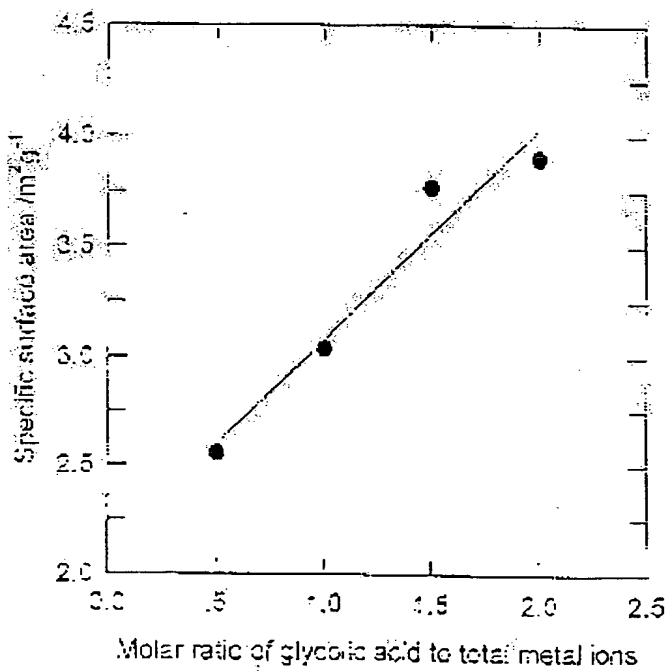
EP8



EDT



EDB



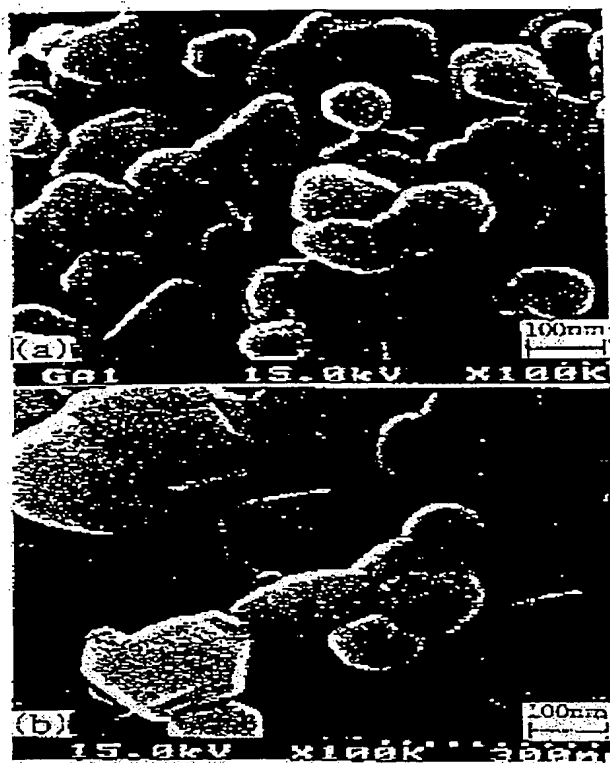
BEST AVAILABLE COPY

509



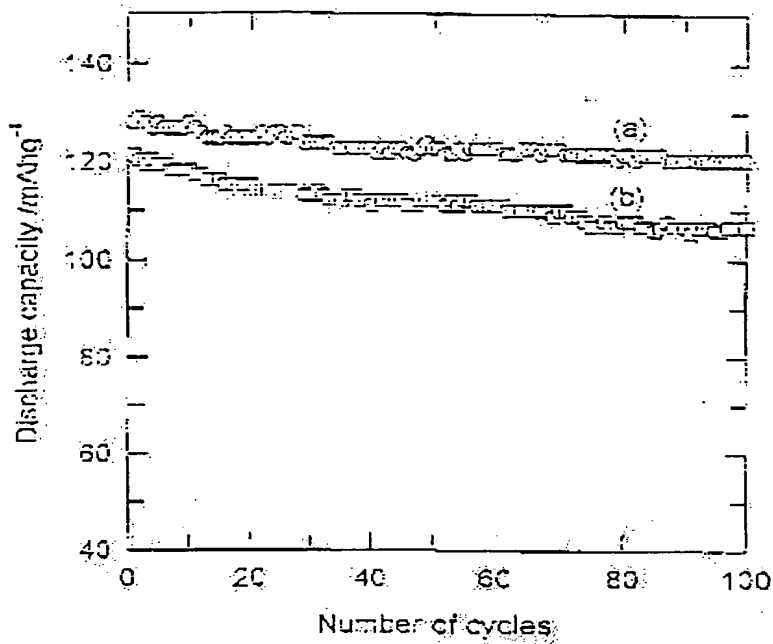
BEST AVAILABLE COPY

EDX 10

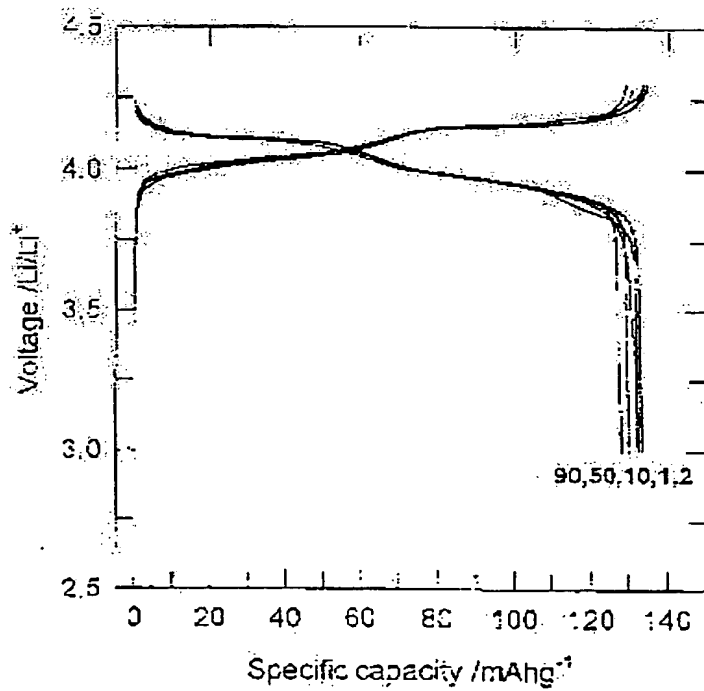


# BEST AVAILABLE COPY

SB11

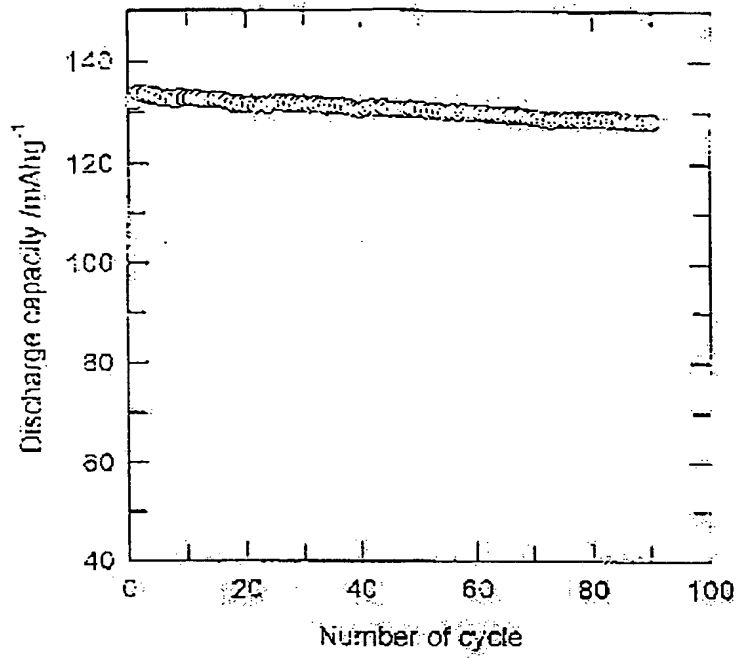


SB12a



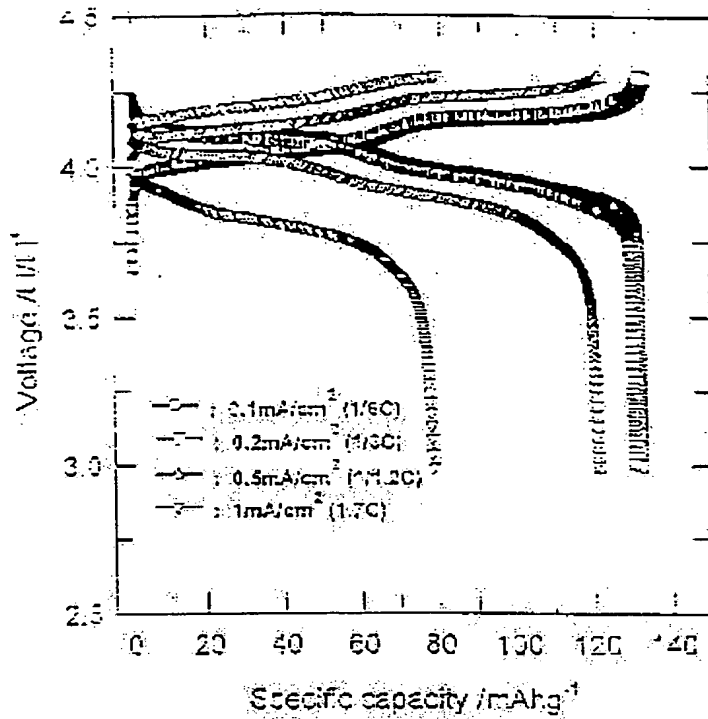
# BEST AVAILABLE COPY

도 12b



# BEST AVAILABLE COPY

Fig. 13





BEST AVAILABLE COPY

5B14

